





PRODUCTION OF FINELY POROUS MEMBRANE OF POLYOLEFIN

Patent number: JP9087413
Publication date: 1997-03-31
Inventor: KAIMAI NORIMITSU; TAKITA KOTARO; KONO KOICHI
Applicant: TONEN SEKIYUKAGAKU KK
Classification:
- international: **B01D67/00; B01D71/26; C08J5/18; H01M2/16; B01D67/00; B01D71/00; C08J5/18; H01M2/16; (IPC1-7): B29C55/12; C08J9/28; B29C47/14; B29K105/04; B29L7/00; C08L23/00**
- european: B01D67/00F; B01D71/26; C08J5/18; H01M2/16C3
Application number: JP19950271726 19950926
Priority number(s): JP19950271726 19950926

Also published as:

 EP0765900 (A1)
 US5830554 (A1)
 EP0765900 (B1)
 CA2186560 (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9087413

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently prepare the subject membrane having improved tensile strength at break and thrusting strength by dissolving a polyolefin having specified weight-average molecular weight and a ratio of weight-average molecular weight/number-average molecular weight in a prescribed amount of a solvent. **SOLUTION:** First, a solution comprising (A) 5-50wt.% of a polyolefin (preferably a high-density ultrahigh-molecular weight polyethylene) having $S \times 10^{<5>}$ to $5 \times 10^{<6>}$ weight-average molecular weight and <10 weight-average molecular weight/number-average molecular weight and (B) 95-50wt.% of a solvent is prepared. Then, the solution is extruded from a die and cooled to form a gelatinous composition. Successively, the gelatinous composition is drawn at a temperature equal to or below the melting point of the component A +10 deg.C, the remaining solvent is removed usually by a method for washing with a volatile solvent. In order to obtain the gelatinous composition having a stable solvent content, a nonvolatile solvent such as liquid paraffin, etc., is preferable as the component B. The drawing is preferably biaxial orientation and the drawing temperature is preferably 90-140 deg.C, for example, in the case of the polyethylene.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3351940号

(P3351940)

(45)発行日 平成14年12月3日(2002.12.3)

(24)登録日 平成14年9月20日(2002.9.20)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 J 9/00

// C 0 8 L 23:00

識別記号

C E S

F I

C 0 8 J 9/00

C 0 8 L 23:00

C E S A

請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-271726

(22)出願日 平成7年9月26日(1995.9.26)

(65)公開番号 特開平9-87413

(43)公開日 平成9年3月31日(1997.3.31)

審査請求日 平成13年12月17日(2001.12.17)

(73)特許権者 000221627

東燃化学株式会社

東京都港区海岸一丁目16番1号

(72)発明者 関米 教充

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号

東燃化学株式会社 技術開発センター内

(72)発明者 滝田 耕太郎

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号

東燃化学株式会社 技術開発センター内

(72)発明者 河野 公一

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号

東燃化学株式会社 技術開発センター内

(74)代理人 100087918

弁理士 久保田 耕平

審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、重量平均分子量/数平均分子量が10未満のポリオレフィン5～50重量%と、溶媒95～50重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項2】 重量平均分子量が、 $1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^6$ である請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項3】 重量平均分子量/数平均分子量が4～8である請求項1または2に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

2

【請求項4】 ポリオレフィン10～20重量%と、溶媒90～80重量%とからなる溶液を調製する請求項1、2または3に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関し、特に、重量平均分子量と重量平均分子量/数平均分子量(以下、 M_w/M_n という。)とが特定範囲のポリオレフィンを用いた強度に優れたポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高強度および高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これを用いた高強度の微多孔膜の製造方法が種々提案されて

いる。

【0003】例えば、特開昭60-242035号は、重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シートの溶媒を10～80重量%に脱溶媒処理し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することによりポリエチレン微多孔膜を製造する方法を開示している。しかし、この方法は超高分子量ポリオレフィン

を二軸延伸するために、ポリオレフィンの希薄溶液を調製する必要があり、このため得られた溶液は、シート成形するダイス出口でスウェルやネックインが大き

く、シート成形が困難であり、さらにシート中には溶媒が過剰に含まれているため、そのまま延伸しても目的の微多孔膜は得られないので脱溶媒処理してシート中の溶媒量を調製する必要があるなど、生産性において問題があった。

【0004】

一方、このような問題を解決することを目的として特開平3-64334号は、超高分子量ポリオレフィンを含有し、 M_w/M_n の値が10～300の範囲にある組成物を用いたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を開示している。この方法によれば、延伸性が良好で高濃度溶液とすることが可能なポリオレフィン組成物からポリオレフィン微多孔膜を効率的に生産することが可能となる。

【0005】

しかしながら、上記の方法によればゲル状シートの溶媒量の調製が不要で効率よく製膜できるものの得られた微多孔膜の強度については必ずしも十分ではなく、特に電池あるいはセパレータなどの分野では、膜の裂けによる短絡を防止するなどのうえから、引張り破断強度や突刺強度などのより一層の改良が望まれてい

た。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、製膜が効率的であるとともに引張り破断強度や突刺強度などが改良されるポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意研究の結果、ポリオレフィンの重量平均分子

量と M_w/M_n とが特定範囲のものを特定量だけ溶解することで、ポリオレフィン溶液濃度を高めて微多孔膜の製造効率をよくするとともに、得られる微多孔膜の強度も改良されることを見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、 M_w/M_n が10未満のポリオレフィン5～50重量%と、溶媒95～50重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒

を除去することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明におけるポリオレフィン

は、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^6$ のものである。重量平均分子量が 5×10^5 未満では、最大延伸倍率が低く、目的とする高強度の微多孔膜が得られない。一方、 2.5×10^6 を超えると溶解性が低下するため溶液濃度が低くなり効率よく製膜ができなくなる。

【0010】また、上記のポリオレフィンの M_w/M_n は、10未満、好ましくは4～8である。 M_w/M_n が10以上では、溶解性は良好となるが得られる微多孔膜の強度の改良が不十分である。

【0011】このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体または共重合体があげられる。これらのうちでは、高分子量ポリエチレン、特に高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

【0012】なお、上記のポリオレフィンには、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0013】本発明において原料となるポリオレフィン溶液は、前記ポリオレフィンを溶媒に加熱溶解することによって調製する。

【0014】この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶媒含有量が安定なゲル状形成物を得るためには流動パラフィンのような不揮発性の溶媒が好ましい。

【0015】加熱溶解はポリオレフィンが溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行なう。その温度は、例えば140～250℃の範囲が好ましい。また、ポリオレフィン溶液の濃度は5～50の重量%が好ましく、より好ましくは10～20重量%である。濃度が5重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス入り口でスウェルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、濃度が50重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0016】次にこのポリオレフィンの加熱溶液を好ましくはダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイスなども用いること

10

20

30

40

50

5

ができる。シートダイスをういた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押出し成形温度は140～250℃である。この際押出し速度は、通常20～30cm/分及至2～3m/分である。

【0017】このようにしてダイスから押出された溶液は、冷却することによりゲル状成形物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行なうのが好ましい。一般に冷却速度が遅いと、得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと、密な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では、結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状成形物となりにくい、従って、冷却速度を調整することにより、得られる微多孔膜の孔径を変化させることができる。

【0018】冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1～10好ましくは1～5の引取比で引き取ってもよい。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、また、延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0019】次に、このゲル状成形物に対して延伸を行なう。延伸はゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行なう。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。また二軸延伸の場合は、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。

【0020】延伸温度は、好ましくは融点+10℃以下、より好ましくは結晶分散温度以上融点以下の温度範囲である。例えば、ポリエチレンの場合は90～140℃が好ましい。延伸温度が融点+10℃を超えると、樹脂の熔融により延伸による分子鎖の配向のうえから好ましくない。

【0021】延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、一軸延伸では2倍以上が好ましく、より好ましくは3～30倍である。2軸延伸では、面倍率で10倍以上が好ましく、より好ましくは15～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0022】得られた延伸成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶媒はポリオレフィンの溶解に用いた溶媒に依

6

じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、または、これらの組み合わせによる方法などにより行なうことができる。

【0023】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行なう。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は、加熱乾燥、熱風による風燥、加熱ロールに接触させる、加熱媒体に浸漬するなどの方法で行なうことができる。

【0024】乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。熱固定温度が融点を超えると、樹脂が熔融してしまう。熱固定処理の時間は、熱固定温度により異なるが、10秒から10分間行なうのが好ましい。

【0025】前述の方法によるポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が好ましくは30～95%、膜厚が25μmで透気度が好ましくは2000秒/100cc以下、より好ましくは200～1000秒/100cc、平均貫通孔径が好ましくは0.005～1μm、より好ましくは0.01～0.2μm、引張り破断強度が好ましくは800kg/cm²以上、より好ましくは900kg/cm²以上で、突刺強度が好ましくは450g以上である。

【0026】なお、ポリオレフィン微多孔膜の厚さは適宜選択されるが、0.1～50μmが好ましく、より好ましくは1～25μmである。厚さは0.1μm未満では、膜の機械的強度不足から実用に供することが難しい。一方、50μmを超える場合には、厚すぎて実効抵抗が大きくなり好ましくない。

【0027】このような効果が得られる理由については必ずしも明らかでないが、本発明の製造方法によるポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量 $5 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ の範囲に特定しMw/Mnを10未満であるポリオレフィンを用いることにより、ラメラ晶の開裂による細孔の形成と適度な高分子のからみ合いによる強度の向上、かつ分子量の特定による溶解性の向上によるものと考えられる。特に、ポリオレフィンの重量平均分子量が大きいてもMw/Mnの値が10を超えるものは分子のからみ合いが不十分で高強度の微多孔膜が得られないものと考えられる。

【0028】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明は下記の例に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 重量平均分子量：ウォーターズ（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒に0-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

(2) 膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定した。

50

(μm)

(3) 空孔率: 重量法により測定した。(%)

(4) 引張り破断強度: 巾15mm短冊状試験片の破断強度をASTMD882に準拠して測定した。(kg/cm²)

(5) 平均貫通孔径: 窒素吸脱着方式の孔径測定機[日科機(株)製]により測定した。(μm)

(6) 突刺強度: 直径2mm、先端半径1mmの針を2mm/秒で微多孔膜を突き刺し、破断した時の荷重を測定した。(g)

(7) 透気度: JIS P8117に準拠して測定した。(秒/100cc)

【0029】実施例1~3、比較例1~5

表1に示すようなMw/Mnと重量平均分子量(Mw)をもつ高分子量の高密度ポリエチレンまたはその組成物の100重量部に、酸化防止剤の0.375重量部を添加し、これを同じく表1に示す配合比で流動パラフィン*

*と混合した。

【0030】この混合液を強力パワーの攪拌機付きのオートクレーブに充填して、200℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0031】この溶液を直径45mmの押出機により、200℃のTダイから押し出し、20℃に冷却した冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを微多孔膜の膜厚が25μm前後になるように形成した。

【0032】得られたシートを二軸延伸機にセットし、温度115℃、製膜速度5m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行なった。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した、室温で乾燥した後、120℃で30秒間熱固定処理してポリエチレン微多孔膜を得た。その結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

表 1

	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
ポリエチレン Mw	1.0×10 ⁶	5.0×10 ⁵	2.0×10 ⁵	(2.0×10 ⁶ (13.3wt%) 8.8×10 ⁵ (86.7wt%)	(1.0×10 ⁶ (13.3wt%) 6.8×10 ⁵ (86.7wt%)	5.0×10 ⁵	5.0×10 ⁵	3.0×10 ⁶
Mw/Mn	4.2	6.9	8.0	16.8	12.0	11.0	6.9	5.0
溶液中の流動パラフィン濃度 (wt%)	15	20	10	15	15	20	60	8
延伸条件 温度 (℃) 倍率 (MD×TD)	115 5×5	115 5×5	115 5×5	115 5×5	115 5×5	115 5×5	*2 —	*2 —
微多孔膜の特性								
膜厚 (μm)	23	25	23	24	25	25	—	—
空孔率 (%)	41	40	41	41	37	38	—	—
破断強度*1 (kg/cm ²)	1200	940	1100	790	770	650	—	—
突刺強度 (g)	580	465	553	405	426	331	—	—
透気度 (秒/100cc)	529	391	406	452	2400	65000	—	—
平均貫通孔径 (μm)	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.05	—	—

*1 MD方向の引張り破断強度

*2 溶解不均一で製膜できず

【0034】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、重量平均分子量およびMw/Mnの範囲が特定されたポリオレフィンを用いてい

※孔を有し、特に強度に優れるものである。

【0035】従って、本発明の方法で得られるポリオレフィン微多孔膜は、電池あるいはセパレータとして用いた場合に裂けないために内部短絡を防止することができるなど各種用途に利用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭63-273651(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08J 9/00, 9/28